

Abstract Attached

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-156966

⑬ Int. Cl.³
C 04 B 35/66

識別記号

庁内整理番号
7158-4G

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月6日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ アルミナ質およびアルミナ・クロム質キャス
タブル耐火物

岡山市浅川554-23

⑯ 発明者 市川健治

備前市伊部1931

⑰ 特願 昭58-26363

⑰ 発明者 浜崎佳久

⑱ 出願 昭58(1983)2月21日

岡山市浜野4-8-21

⑲ 発明者 宮本明

⑲ 出願人 日本钢管株式会社

東京都大田区西六郷4-6-24
の619

東京都千代田区丸の内1丁目1
番2号

⑳ 発明者 西正明

⑳ 出願人 品川白煉瓦株式会社

福山市大門町大門1749

東京都千代田区大手町2丁目2

㉑ 発明者 小林基伸

番1号

福山市引野町456-4

㉑ 代理人 弁理士 木村三朗 外1名

㉒ 発明者 京田洋

明細書

1. 発明の名称

アルミナ質およびアルミナ・クロム質キャスター
ブル耐火物

2. 特許請求の範囲

1. アルミナ質もしくはアルミナ・クロム質耐
火材料を骨材とし、重合度6~40の縮合リン酸
ナトリウムと炭酸カルシウムを主要バインダー相
とする配合体に、アルミナセメントを1~8重量
% 添加してなるアルミナ質およびアルミナ・クロ
ム質キャスター耐火物。

2. 全配合において、重合度6~40の縮合リ
ン酸ナトリウムが2~8重量%、炭酸カルシウム
が2~15重量%である特許請求の範囲第1項記
載のアルミナ質およびアルミナ・クロム質キャス
タブル耐火物。

3. アルミナセメントが SiO_2 含有量1重量%
以下のハイアルミナセメントである特許請求の範
囲第1項又は第2項記載のアルミナ質およびアル
ミナ・クロム質キャスター耐火物。

3. 発明の詳細な説明

この発明はリン酸ナトリウム系バインダーを使
用したアルミナ質およびアルミナ・クロム質キャ
スター耐火物の配合に関し、特に溶銅取鍋、タ
ンディッシュ等塩基度の高い転炉スラグと接触す
る部分および溶銅極、溶銅鍋等塩基度の低いスラ
グと接触する部分に用いられるキャスター耐火物
に関する。

アルミナ質およびアルミナ・クロム質キャスター
ブル耐火物は一般にアルミナセメントをバインダ
ーとしたものが大部分であるが、近年、超微粉で
微量のアルミナセメントを用い分散と凝集の効果
を利用した緻密質キャスターが広く使用されて
いる。

しかし骨材にアルミナ質もしくはアルミナ・クロ
ム質原料を使用した緻密質キャスターは、温
度変動の少い窯炉に使用するときは良好な結果が
得られているが、溶銅鍋や溶銅鍋のよう加熱冷
却の繰返しを受け温度変化の激しい容器に使用し
た場合は、熱的スポーリング及び構造的スポーリ

ングによる剥離が発生するため十分な耐用が得られない。

そこで発明者らは、マグクロ系の不焼成煉瓦に適用されて高い熱間強度が得られているリン酸ナトリウム系のバインダーに注目し、このバインダーの反応特性からキヤスタブル配合体の特性まで詳細に検討した結果、配合にアルミナセメントを添加すると共に、総合リン酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの添加量を調節することによって、高熱間強度を維持したままで高温下での変形能が大きく、耐スボール性が良好なアルミナ質及びアルミナ・クロム質キヤスタブル耐火物を開発したものである。

前述したマグクロ質不焼成煉瓦へのリン酸ナトリウム系バインダーの適用において従来次のこと事が明らかにされている。即ち

- ① バインダーとしてのリン酸ナトリウムは、高熱間強度を得るためにには重合度21前後の総合リン酸ナトリウムが優れている。
- ② バインダー相の生成にはCaOの存在が必要である。

リン酸ナトリウムとCaOとの化合物である $Na_2O \cdot 2CaO \cdot P_2O_5$ (ナトリウムーレーナイト、以下「 Na_2P 」と略称する)がバインダー相である。

⑤ SiO_2 値の高い骨材を用いると、高温域で強度が低下する。その原因是バインダー相(Na_2P)が SiO_2 と反応して1250℃以上で $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ (ナーゲルシユミツタイト、以下「 Ca_7PS_2 」と略称する)が生成し、遊離した Na_2O がシリケート液相に入つて低融性のガラスとなりバインダー相が破壊されるためであると推定される。上記の知見は、強塩基性骨材を用いた不焼成煉瓦についてであるが、アルミナ質およびアルミナ・クロム質のような中性ないし弱塩基性骨材のキヤスタブル耐火物に適用する場合は、特に常温の硬化反応が異り、また高温下での結合機構も異なるものと考えられ、一方使用原料中の不純成分である SiO_2 に起因してバインダー相が同様に破壊され、高温における熱間強度が大巾に低下するものと考えられる。

この発明は、リン酸ナトリウム系バインダーを

使用しても、高温におけるバインダー相の破壊を防止して熱間強度が高く、かつ耐スボーリング性及び耐スラグ性に優れたアルミナ質およびアルミナ・クロム質のキヤスタブル耐火物を提供することを目的とするものである。

先ず配合におけるバインダー相の生成に必要なCaO源について述べると、CaO源として一般に使用されるものとして生石灰、焼成ドロマイト、 $Ca(OH)_2$ 及び $CaCO_3$ があるが、キヤスタブル耐火物においては水を添加して混練する際、生石灰と焼成ドロマイトは急激な発熱反応を起すので使用できない。また $Ca(OH)_2$ と $CaCO_3$ については次の比較実験を行つた。

即ちアルミナ質原料の骨材に、リン酸ナトリウム系バインダーとして重合度21前後の総合リン酸ナトリウム(米国FMC社製グラスH)を5%添加し、 $Ca(OH)_2$ と $CaCO_3$ の何れかを5%、水を外掛で9%添加してそれぞれ混練した結果、 $Ca(OH)_2$ 添加の場合は混練中に激しい発熱反応と共に凝結する現象が見られ、混練を続けても流動性

が出ないためキヤスタブルとして鋳込み成形が困難であつた。これは $Ca(OH)_2$ が強塩基性でグラスHが弱酸性(1%溶液でpH 6.3)を示すため、両者の急激な反応が起つたものと思われる。

一方 $CaCO_3$ 添加の場合は、混練中に若干の発熱が認められリン酸ナトリウム特有の粘りはあるものの、流動性は良好で正常な鋳込が可能であつた。

以上の検討によりバインダー相の生成に必要なCaO源としては $CaCO_3$ が適していることが明らかとなつた。

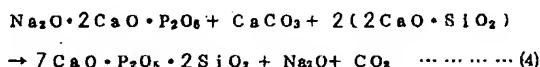
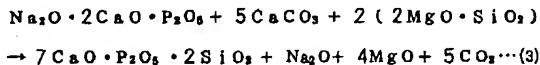
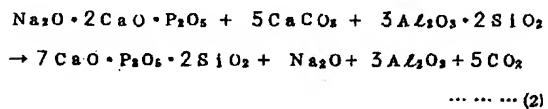
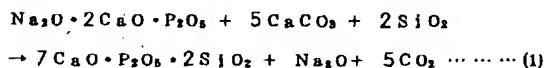
次にバインダー相と SiO_2 が反応してバインダー相が破壊される反応特性を検討するため、バインダー相(Na_2P)と各種 SiO_2 源を反応せしめて前述した Ca_7PS_2 の生成条件を確認したので以下に述べる。

原料骨材中に含まれる SiO_2 源については、アルミナ質原料であるムライト、ばん土頁岩、焼結アルミナ、電融アルミナ等には含 SiO_2 鉱物として①遊離の SiO_2 とのムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)が考えられる。またクロム質原料であるクロム鉱

石中の脈石には含 SiO_2 鉱物として蛇紋岩、綠泥石および滑石があるが、いづれも加熱中に分解して⑤フォルステライト ($2MgO \cdot SiO_2$) 及び遊離の SiO_2 を生成する。

そこで代表的な SiO_2 源として上述の①に相当する非晶質シリカ(試薬)と珪砂(主に α -石英)、②に相当する合成ムライト、③に相当する合成スオルステライトおよび合成ダイカルシウムシリケートの5種を選び、結合リン酸ナトリウム(グラスH)と $CaCO_3$ より合成したバインダー相 NC_2P との反応性を検討した。

もし、何れの SiO_2 源もバインダー相と反応して C_7PS_2 が生成しバインダー相が破壊されると仮定すると、その反応式は次の通りと推定される。



ところが、上記(1)～(4)式の組成に配合したもので $1400^{\circ}C$ で5時間加熱しても C_7PS_2 の生成は見られなかつた。そこで SiO_2 源を、 C_7PS_2 の化学当量に対して1.5倍、2倍、3倍、4倍と増加して添加した配合を $1200^{\circ}C$, $1300^{\circ}C$, $1400^{\circ}C$ にそれぞれ5時間加熱し、 C_7PS_2 の生成状況を実験した結果は第1図乃至第5図に示す通りである。各図中●印は C_7PS_2 が生成し、○印は生成しなかつた条件を示す。

第5図でわかるように $2CaO \cdot SiO_2$ はバインダー相 NC_2P を分解しないこと、即ち(4)式の反応は進まないことが分つた。第1～第4図より、 SiO_2 源が C_7PS_2 化学当量の2倍以上の組成領域では非晶質シリカの場合 $1400^{\circ}C$ から、また珪砂とムライト及びフォルステライトの場合 $1300^{\circ}C$ から

C_7PS_2 を生成し、バインダー相である NC_2P を分解すること即ち(1)(2)(3)式の反応は進行することが分つた。即ち SiO_2 源によるバインダー相の破壊は前記条件下において進行する。

次にこのような反応の抑制剤即ちバインダー相破壊の抑制剤について検討を行つた結果、アルミナセメントの添加が有効であり、特に SiO_2 含有量の少いハイアルミナセメントの添加の効果が大きいことが分つた。

実験の一例を示すと、前述第2図、第3図、第4図の実験において珪砂、合成ムライト、合成スオルステライト中の SiO_2 量に対してそれぞれ3倍量のJISアルミナセメント1号(SiO_2 4.5%)を添加すると $1400^{\circ}C$ - 5時間加熱において若干の C_7PS_2 を生成するが、同様にハイアルミナセメント(SiO_2 0.3%)を添加した場合は $1400^{\circ}C$ - 5時間加熱しても全く C_7PS_2 を発生しなかつた。即ちアルミナセメントが前記(1)(2)(3)式の反応抑制剤つまりバインダー相の破壊抑制に非常に効果的であることが判明した。

上記の反応抑制作用は、アルミナセメント中の主要鉱物相である $CaO \cdot Al_2O_3$ を試薬により合成し上記アルミナセメントと同様に添加実験した結果、 $CaO \cdot Al_2O_3$ が珪砂、ムライト、フォルステライト等の SiO_2 源と反応して $2CaO \cdot SiO_2$ およびゲーレナイト ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) として固定されて NC_2P の分解作用がなくなることに原因することが判明した。

以上のような新しい知見に基づくアルミナ質およびアルミナ・クロム質キヤスタブルの適正配合について次に説明する。

(1) 結合リン酸ナトリウムの添加量について。

基本配合：

粒度調整した高純度焼結アルミナ	87重量%
工業用 $CaCO_3$	8
電化ハイアルミナセメント	5

注：焼結アルミナは Al_2O_3 99.66%， SiO_2 0.04%

その粒度調整は メッシュ 重量割合
3～4 8

4~8	16
8~14	13
14~28	8
28~48	7
48~100	8
100~200	6
200 以下	21
計	87

工業用 CaCO_3 の粒度は 200 メッシュ以下
電化ハイアルミナセメントは Al_2O_3 72.5 %,

SiO_2 0.3 %

上記の基本配合に、重合度 2.1 前後の縮合リン酸ナトリウム（商品名グラス H）の 200 メッシュ以下粉碎物を全配合に対して 1~10 重量% の範囲で添加した 10 種類の配合物に、水を外掛 8.5~9.5 % 添加混練し、 $25 \times 25 \times 150$ mm の型に振動成形して養生乾燥後、1400°C における熱間曲げ強さを測定した結果、第 6 図に示す通りである。第 6 図より熱間曲げ強さが 50 kg/cm² 以上得られる範囲はグラス H の添加量 2~8 重量% であり、9.0 kg/cm² 以上得られる好ましい範囲は 3~7 重量% である。

特開昭59-156966(4)

であり、9.0 kg/cm² 以上得られる好ましい範囲は 3~7 重量% である。

グラス H の添加が 2 % より少ないとバインダー相の生成が少いため強度が急激に低下するものと考えられ、また 8 % を越えるとバインダー相である NC_2P の生成領域を外れてしまうためと考えられる。

(2) 緩合リン酸ナトリウムの重合度について、

緩合リン酸ナトリウムは重合度の異なる多くの種類があるが、重合度が 6 より小さいと水溶液とした時のアルカリ性が強くなるために常温での反応特性が異なつて強度が低くなる。また重合度が 4.0 より大きくなると水への溶解度が小さくなり分散が悪くなるため強度が低くなる。

従つてキヤスタブル耐火物として高熱間強度の得られる範囲は重合度が 6~4.0 の緩合リン酸ナトリウムである。

(3) 炭酸カルシウムの添加量について

炭酸カルシウムの添加量において高熱間強度が得られる条件は、配合中の緩合リン酸ナトリウム、アルミナセメントの添加量および骨材中のシリカ

源の含有量等によつて異なることが判つた。そこで緩合リン酸ナトリウム（グラス H）を 2 重量%、8 重量% の 2 水準、電化アルミナセメントを 1 重量%、8 重量% の 2 水準とし、残部を前記粒度調整した高純度アルミナとし、200 メッシュ以下に粉碎した工業用 CaCO_3 を 1~16 重量% 添加した 64 種類の配合物を調製し、水を外掛 8.5~10.5 % 添加混練し、 $25 \times 25 \times 150$ mm の型に振動成形して養生乾燥後、1400°C における熱間曲げ強さを測定した結果、1400°C における熱間曲げ強さ 50 kg/cm² 以上が得られる CaCO_3 の添加量は 2~15 重量% の範囲であることが分つた。

CaCO_3 の添加量が 2 % より少ないとバインダー相の生成量が減少し強度が低く、15 % を越えるとバインダー相 (NC_2P) の生成領域を外れて、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 CaO 等が生成するので強度が低下する。

(4) アルミナセメントの添加量について、

前述したようにバインダー相の破壊反応の抑制にはアルミナセメント特に SiO_2 含有量の少いハイアルミナセメントの添加が有効であるが、その適

正置について検討した結果、配合において 1~8

重量%、好ましくは 2~7 重量% 添加するのが最

も有効であることが判明した。

第 1 表 アルミナセメントを添加する基本配合

粒度 メッシュ	高純度 焼結アルミナ	マシンロック クロム鉱石	リン酸ナトリウム (グラス H)	工業用 CaCO_3
3~4	8			
4~8	16			
8~14	7	6		
14~28		8		
28~48		7		
48~100		8		
100~200		4		
200 以上	2.1.5	2	4.5	8
合計	5.2.5	35.0	4.5	8.0

注：焼結アルミナは

Al_2O_3 99.66% SiO_2 0.04%

マシンロッククロム鉱は Cr_2O_3 33.2 % SiO_2 42.0%

電化ハイアルミナセメントは Al_2O_3 72.5% SiO_2 0.3%

即ち第1表のような基本配合に対して電化ハイアルミナセメントを、全配合において0.5～9.0重量%の範囲で添加した10種類の配合物に、水を外掛8～10.5%添加混練し、25×25×150mmに成形し乾燥後、1400℃における熱間曲げ強さを測定した結果を第7図に示す。

図から明らかなように、50kgf/cm²以上の熱間曲げ強さが得られる範囲はアルミナセメントの添加量が1～8重量%であり、80kgf/cm²以上得られる好ましい範囲は2～7重量%である。

アルミナセメントの添加量が1%より少いとSiO₂によるバインダー相(NC₂P)の破壊作用を抑制することができないため熱間強度が低下し、8%を越えるとアルミナセメント中の低融成分により液相の生成量が増加するためと考えられる。

第1表の骨材はアルミナ・クロム質であり、骨材中のSiO₂値は1.7%と高いが、この骨材に替えてSiO₂値0.8%の焼結アルミナのみを骨材として前記と同様の実験を行つた結果、熱間曲げ強さのレベルは10～15kgf/cm²上昇するが第7図と

同様の結果であつた。また電化ハイアルミナセメントの替りにJIS 1号アルミナセメント(Al₂O₃ 53.7%，SiO₂ 4.5%)を使用して同様の実験を行つた結果、1400℃における熱間曲げ強さは第7図の約2/3の水準まで低下した。

そこでアルミナセメント中のSiO₂含有量について検討した結果、前記したアルミナセメントの最適添加量範囲において、1400℃熱間曲げ強さが80kgf/cm²以上得られる条件は、SiO₂の含有量が1重量%以下であることが判明した。

なお前記した各種実験過程において、この発明のキャスタブル耐火物は、1400℃の熱間曲げ強さ測定時に荷重を加えてから折れるまでに試料に約5mmの変形が見られた。一方高純度焼結アルミナを骨材としアルミナの超微粉とアルミナセメントをバインダーに使用した従来のアルミナ質キャスタブルは2mm程度で折損する。即ちこの発明のキャスタブル耐火物は高温下での変形能が大きく耐スボーリング性に優れていることが実証された。

次にこの発明の実施例を実炉において使用した

結果について説明すると、第2表はこの発明のアルミナ質キャスタブル耐火物(実施例1)とアルミナ・クロム質キャスタブル耐火物(実施例2)および従来のアルミナの超微粉とアルミナセメントをバインダーとした高アルミナ質キャスタブル(従来例)についてそれらの配合、組成、特性およびこれらを250T溶鋼取鍋のスラグラインに1/3周づつ130mm厚さで流しこみ施工し、取鍋を35チャージ使用した後の耐火物の状況を示す。

第2表 実施例および使用結果

		実施例	実施例	従来例
配合	原 料 名	粒 度	1	2
	焼結アルミナ	8～1mm	33	30
		1～0.3mm	15	—
合		0.3mm以下	32	20
	マシンロツク	中間粒	—	20
	クロム鉱	微 粉	—	15
量				
	総合リン酸ナトリウム(重合度21)	5	4	—
	炭酸カルシウム	10	8	—
組成	アルミナセメント(SiO ₂ 0.3%)	5	3	3
	Al ₂ O ₃	82.0	51.0	95.1
	Cr ₂ O ₃	—	11.1	—
	SiO ₂	4.5	2.9	1.5
成	CaO	7.2	6.5	0.8
	1400℃曲げ強さ(kgf/cm ²)	105	95	80
	使用結果	平均損傷速度(mm/回)	1.09	1.28
結果		剥離回数(回)	0	0
				3

第2表から明らかな様に、実施例は従来品に比べて剥離が少く、損傷も遅いため、大巾な使用寿命の延長が可能であつた。これはこの発明品が高熱間強度であると共に高温下での変形能が大きいため、耐熱的および構造的スポーリング性に優れていることによる。

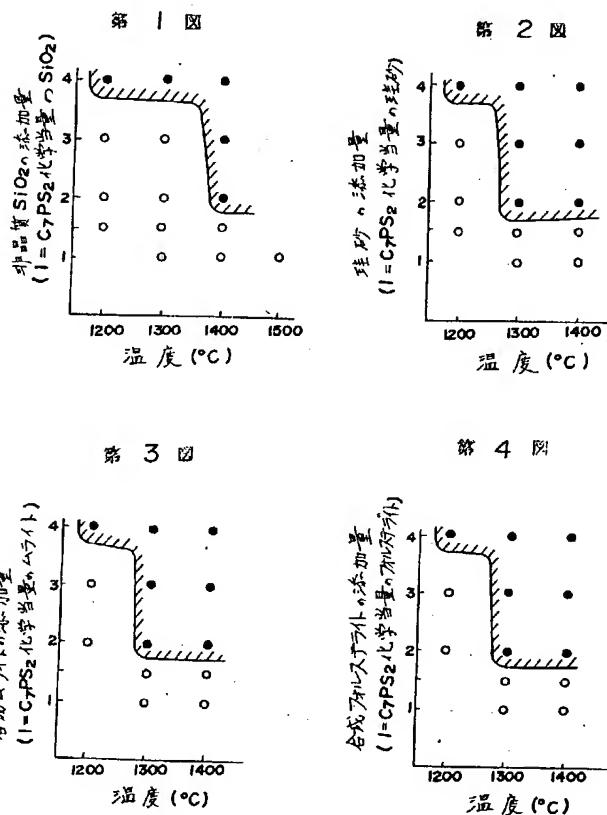
この発明は以上説明したように、結合リン酸ナトリウムと炭酸カルシウムの反応によつてバインダー相を生成せしめ、一方アルミナセメントを添加してバインダー相の破壊を防止するようにしたアルミナ質およびアルミナ・クロム質キャスタブル耐火物で、熱間強度が高く耐スラグ性に優れかつ耐スポーリング性が優れているので、各種溶融金属容器のスラグラインを始めとする内張材として、従来の高アルミナ質キャスタブル耐火物の約2倍の使用寿命を有するので、その工業的効果は大きい。

4. 図面の簡単な説明

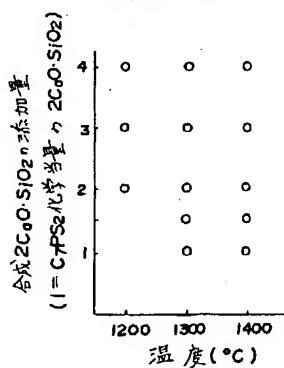
第1図乃至第5図は、アルミナ質およびクロム質原料中の SiO_2 源によりバインダー相が特定温

度で破壊される状況を示す実験結果のグラフ、第6図、第7図はそれぞれ結合リン酸ナトリウムおよびアルミナセメントの添加量が耐火物の熱間強度に及ぼす影響を示す実験結果のグラフである。

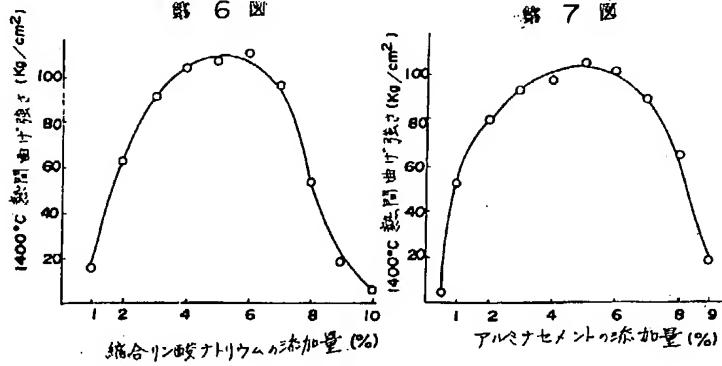
代理人弁理士木村三朗



第5図



第6図



第7図

